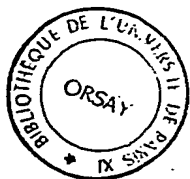


Erratum



Brevet n°

Demande de brevet n° 73 37 167

N° de Publication : 2 203 592
1ère Publication

Classification internationale : A 23 c 19/00 ; A 23 I 1/10.

ERRATUM

Numéro de publication erroné sur toutes les pages du fascicule.

Au lieu de :

"2.203.593"

Il faut lire :

"2.203.592"

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.203.592

②1 N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.37080

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②2 Date de dépôt 17 octobre 1973, à 15 h 35 mn.
④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. - «Listes» n. 20 du 17-5-1974.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) A 23 d 5/00; C 11 b 3/00.

⑦1 Déposant : Société dite : UNILEVER N.V., résidant aux Pays-Bas.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

⑤4 Procédé d'extraction des huiles comestibles par des solvants sélectifs.

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 18 octobre 1972,
n. 48.039/1972 au nom de la société dite : Unilever Limited.*

La présente invention concerne l'extraction des huiles de la classe des glycérides par des solvants sélectifs et en particulier l'application d'un tel traitement à l'huile de tournesol et aux huiles semblables en vue d'un accroissement de leur teneur en acides gras polyinsaturés combinés. Les huiles de tournesol et de carthame sont d'un usage fréquent dans la fabrication de la margarine et d'autres émulsions alimentaires à tartiner. Elles trouvent également des débouchés importants pour d'autres produits comestibles, par exemple les huiles pour la friture.

Il s'est généralement avéré avantageux d'inclure dans la nourriture des lipides contenant, en proportion élevée, sous sa forme combinée, de l'acide linoléique qui est un acide gras dit essentiel. Cet acide contient deux liaisons à non-saturation éthylénique, tandis que l'acide linolénique contient trois doubles liaisons, est moins intéressant du point de vue de la nutrition et est susceptible de se détériorer à l'emmagasiner. L'huile de tournesol contient fréquemment 60 à 70 % d'acide linoléique, tandis que l'huile de carthame en contient habituellement 70 à 80 %. Les autres acides gras de ces huiles se répartissent principalement en acides gras saturés et monoinsaturés ayant de 16 à 18 atomes de carbone. Ces huiles ne doivent pas être confondues avec les huiles siccatives, souvent non comestibles, qui se distinguent par une non-saturation encore plus poussée et par une teneur élevée en acide linolénique et d'autres acides gras non saturés, sous forme combinée, qui contiennent trois doubles liaisons ou davantage.

La présente invention se propose d'augmenter la teneur en acides gras polyinsaturés combinés des huiles comestibles et en particulier en glycérides de l'acide linoléique des huiles, ayant généralement une teneur en acide linoléique combiné égale à au moins 50 % en poids, par un procédé suivant lequel on met une telle huile en contact avec un système dissolvant convenable comprenant un solvant de la classe des amides N-substitués à une température à laquelle il se forme deux phases liquides, dont l'une consiste en une fraction de l'huile riche en acide linoléique combiné qui est dissoute dans le solvant polaire et dont l'autre consiste en une fraction pauvre constituant l'huile résiduelle, on sépare les deux fractions et on élimine le solvant polaire de la fraction riche pour récupérer une fraction d'huile riche en acide linoléique combiné.

L'invention est basée sur l'observation que les glycérides des acides gras hautement insaturés qui sont courants dans les graisses naturelles, c'est-à-dire l'acide linolénique et l'acide linoléique, sont plus solubles dans les solvants polaires que les glycérides des principaux acides gras saturés et mono-insaturés courants des graisses naturelles, c'est-à-dire dont la chaîne compte 16 à 18 atomes de carbone. Les huiles préférées sont celles dont la

teneur en acide linoléique est faible, parce que ce composé est un constituant moins intéressant qui est susceptible de subir une oxydation atmosphérique avec formation d'arrière-goûts et qui est moins utile du point de vue nutritif.

Outre l'huile de tournesol et l'huile de carthame, l'huile de maïs et l'huile
5 de coton sont particulièrement préférées, l'huile de soya étant considérée comme moins intéressante bien qu'entrant dans le cadre de l'invention.

L'invention permet d'obtenir une fraction grasse qui convient pour des aliments dans lesquels l'huile de tournesol et l'huile de carthame sont couramment utilisées, mais contient jusqu'à 10 ou 20 %, ou même davantage,
10 d'acides gras polyinsaturés supplémentaires sous forme combinée. Des produits appropriés sont notamment les huiles comestibles, comme les huiles pour la salade, les huiles pour la friture, les huiles pour les crèmes à salade, les huiles pour margarine, les huiles pour émulsions à tartiner pauvres en graisse et les huiles pour shortenings.

15 Des solvants organiques polaires convenant aux fins de l'invention sont notamment les amides portant deux radicaux alkyle inférieurs fixés à l'atome d'azote de la fonction amide, et en particulier les N-(alkyl inférieur)pyrrolidones et plus particulièrement la N-méthylpyrrolidone et le diméthylformamide. Dans le cas du premier solvant, il peut être nécessaire de
20 lui conférer une immiscibilité convenable par addition d'une quantité mineure d'eau ou d'un alkylènediol inférieur comptant jusqu'à 4 atomes de carbone, tel que l'éthylèneglycol, la quantité étant généralement de moins de 15 % pour le diol et de moins de 2 % pour l'eau en fonction de la température d'extraction.

25 De préférence, l'huile est elle-même dissoute dans un solvant non polaire avec lequel le solvant d'extraction n'est pas miscible, ce qui accroît la différence de densité entre les phases et facilite ainsi leur séparation mutuelle ainsi que la sélectivité d'extraction des glycérides polaires en comparaison des glycérides non polaires, c'est-à-dire des glycérides poly-
30 insaturés en comparaison des glycérides moins fortement insaturés. Des solvants appropriés pour les huiles comprenant les hydrocarbures aliphatiques qui peuvent être manipulés commodément à l'état liquide, c'est-à-dire les hydrocarbures aliphatiques saturés ayant 3 à 10 atomes de carbone, bien que la limite supérieure ne soit pas critique. Des hydrocarbures convenant à cette fin sont notam-
35 ment le propane, le butane, l'hexane et d'autres fractions légères du pétrole, en particulier une fraction d'heptane ayant un intervalle d'ébullition (95 %) de 96-98°C. Ces hydrocarbures sont des solvants essentiellement non polaires qui sont d'un usage courant pour extraire les huiles auxquelles l'invention se rapporte de leurs graines, après les opérations classiques de préparation, en
40 vue d'une augmentation du rendement en huile.

L'extraction au moyen d'un solvant polaire peut être effectuée de façon continue ou par charges séparées. Un procédé particulièrement efficace pour l'extraction continue est le procédé d'extraction liquide-liquide à contre-courant. Suivant ce procédé, les liquides non miscibles s'écoulent en sens opposés dans une ou plusieurs colonnes garnies intérieurement de dispositifs assurant le contact maximal entre les deux liquides. Les colonnes peuvent contenir un garnissage désordonné, par exemple des anneaux de Raschig, ou bien être murées de plateaux distincts d'une manière classique afin d'assurer un contact maximal entre les liquides. Dans une variante, il est possible d'utiliser un appareil mélangeur/décanteur.

Pour l'application de l'invention, le solvant polaire et le solvant non polaire, ou bien l'huile de reflux si l'on n'utilise pas de solvant non polaire, sont introduits par les extrémités de la colonne et l'huile à traiter est admise à un niveau intermédiaire.

On choisit les solvants en tenant compte, entre autres de la nécessité d'avoir des solvants sensiblement non miscibles et également inertes vis à vis de l'huile à extraire et vis à vis l'un de l'autre, lorsque des systèmes à deux solvants sont utilisés. Leurs propriétés sous ce rapport peuvent être modifiées en fonction de la température d'utilisation. Les solvants organiques polaires choisis aux fins de l'invention doivent être sensiblement non miscibles avec l'huile et/ou sa solution dans un solvant non polaire. Le degré auquel ils sont immiscibles peut cependant être influencé appréciablement par la température à laquelle est effectuée l'extraction. En outre, en faisant varier la température, on peut sensiblement modifier le degré de sélectivité entretenu, au cours du procédé d'extraction conforme à l'invention, entre les glycérides insaturés et les autres glycérides de l'huile en cours d'extraction.

Lorsqu'on utilise un solvant non polaire, sa quantité ne doit pas dépasser la quantité de solvant polaire utilisé pour l'extraction des glycérides d'acides gras polyinsaturés ; par exemple, une quantité de 4 à 40 parties de solvant polaire par partie d'hydrocarbure ou d'autre solvant non polaires, et en particulier 20 à 30 parties de solvant polaire par partie de solvant non polaire, s'est révélée satisfaisante. On doit choisir les quantités relatives des liquides immiscibles en tenant compte des coefficients de partage qui imposent la distribution entre les deux solutés concernés, en l'occurrence des glycérides ayant divers degrés de non-saturation. Pour obtenir les valeurs convenables, le degré d'immiscibilité doit donc entrer en ligne de compte et des expériences préliminaires peuvent être nécessaires pour l'établissement des proportions les plus favorables à choisir. Toutefois, un coefficient de partage des linoléates supérieur à 50 exige un excès important peu économique de solvant polaire et une limite supérieure d'environ 20 est

BAD ORIGINAL

généralement imposée.

L'isolement des glycérides du solvant polaire ayant servi à l'extraction est effectué de préférence par dilution avec de l'eau et par extraction par un solvant non polaire, suivie si nécessaire d'une distillation
5 ultérieure pour récupérer les solvants sous une forme propre au recyclage.

De préférence, l'extraction est exécutée à une température de -20 à +50°C. Les températures inférieures peuvent être nécessaires lorsque le solvant est un hydrocarbure volatil, mais il est en général préférable d'effectuer l'extraction à des températures modérément élevées comprises dans
10 l'intervalle ci-dessus. Le procédé peut être exécuté sous la pression atmosphérique ou sous des pressions plus élevées, ces dernières étant nécessaires pour éviter l'entretien de températures exagérément basses lorsque les solvants utilisés sont très volatils.

Les huiles sont de préférence blanchies et neutralisées avant
15 d'être traitées conformément à l'invention.

Les glycérides enrichis recueillis peuvent être utilisés dans la fabrication de la margarine et d'autres émulsions comestibles à tartiner exigeant une teneur élevée en acides gras polyinsaturés sous une forme combinée. A cette fin, la composition grasse est de préférence additionnée d'une propor-
20 tion mineure d'une graisse semi-solide ou dure, par exemple des graisses lauriques et en particulier de l'huile de coprah, de l'huile de palme ou des huiles durcies, par exemple de l'huile de soya et de l'huile de coton durcies ou leurs fractions stéariques.

Un appareil permettant d'exécuter l'extraction de façon continue
25 pour séparer les fractions saturées et les fractions insaturées (ces qualifications étant relatives) d'une huile de la classe des glycérides conformément à l'invention comprend deux colonnes d'extraction liquide-liquide à garnissage, montées en série, et une colonne de fractionnement raccordée à la partie inférieure de la seconde colonne pour la récupération du solvant polaire sous une
30 forme suffisamment purifiée pour qu'il puisse être recyclé au sommet de la première colonne.

Un poste de récupération comprenant, par exemple, un évaporateur à multiple effet, un séparateur et un appareil de distillation est prévu pour chaque colonne d'extraction afin de séparer le solvant hydrocarboné
35 qui peut être contenu dans les fractions d'huiles séparées qui sont collectées dans l'effluent sortant au sommet des colonnes d'extraction.

En pratique, l'huile, par exemple l'huile de tournesol, est admise dans la première colonne. Lorsqu'on utilise un solvant non polaire, comme un hydrocarbure léger, celui-ci est admis au bas des deux colonnes à
40 contre-courant du solvant polaire lourd admis au sommet. Chaque solvant peut

avoir été saturé au préalable avec l'autre solvant. Une petite quantité d'eau peut être admise avec l'effluent amené du bas de la première colonne au sommet de la seconde pour que l'extraction y soit facilitée.

5 La fraction saturée et la fraction non saturée de l'huile de tournesol se répartissent entre l'hydrocarbure et le solvant polaire dans la première colonne. Les effluents sortant au sommet des colonnes sont traités dans les postes de récupération pour séparer le solvant léger consistant largement en hydrocarbures, par exemple par évaporation. Le solvant polaire peut être séparé de la fraction plus saturée de l'huile, par exemple par lavage à l'eau.

10 La fraction plus fortement insaturée, extraite de l'huile dans la première colonne par le solvant polaire en est extraite de nouveau dans la seconde colonne par le solvant hydrocarbure, si on en utilise, et elle est recueillie de façon similaire dans le second poste de récupération où l'effluent sortant au sommet de la seconde colonne est traité.

15 Exemple 1

On agite soigneusement des échantillons d'huile de tournesol, dans un rapport pondéral déterminé au préalable, pendant 5 minutes à diverses températures avec (1) du diméthylformamide, (2) un mélange de 9 parties en poids de N-méthylpyrrolidone et de 1 partie en poids d'éthylèneglycol ou (3) 20 du 1,6-bispyrrolidone-2-yl-1-hexane. Après repos, on sépare l'épiphase, c'est-à-dire la couche supérieure de solvant moins polaire, dont on détermine le poids, et on en extrait le solvant polaire par plusieurs lavages à l'eau, qu'on exécute en agitant comme précédemment. On pèse aussi l'huile résiduelle et on calcule par différence la miscibilité du solvant dans la couche huileuse et 25 la quantité d'huile extraite.

D'autres détails sont donnés au tableau I.

TABLEAU I

Composition pondérale						
Solvant	Temp: °C	Rapport solvant/huile	Huile extraite dans l'hypo- phase, %	% de linoléate		
				dans l'huile		dans l'extract
				avant	après	
				l'extraction	l'extraction	
(1)	27	2:1	19	66,3	64,6	70,7
	45	2:1	40	66,3	65,4	67,8
(2)	20	20:1	66	60,5	54,7	63,5
	20	10:1	41	60,5	57,7	64,6
	20	5:1	19	60,5	54,7	85,2
	25	8:1	36	67,5	64,3	73,1
(3)	35	5:1	31		62,9	73,1
	52	5:1	49		64,2	70,9

COPY

Bien que les trois solvants soient efficaces, une proportion notable subsiste dans la couche huileuse et une élévation de température aggrave cette tendance jusqu'au moment où les trois phases deviennent totalement miscibles. La miscibilité complète s'établit de même lorsque le rapport de l'éthylène-
5 glycol à la N-méthylpyrrolidone est porté à 1:19.

Au cours d'une série d'essais de comparaison, on examine l'acétonitrile, le tétraéthylène-
glycol, la N-méthylpyrrolidone avec un poids égal d'éthylène-
glycol et le furfural avec 2 % d'eau et ils se révèlent tous inférieurs comme solvants polaires du fait qu'ils extraient moins de 2 % de
10 l'huile et n'entraînent qu'un faible enrichissement en acide linoléique.

Exemple 2

Dans le présent exemple, on effectue une série d'essais au moyen des solvants utilisés dans l'exemple 1 conformément à l'invention comme décrit dans cet exemple, mais en utilisant de l'heptane comme solvant non
15 polaire afin d'augmenter la différence de densité entre les phases et d'améliorer la sélectivité.

On pèse la phase de solvant non polaire et on la lave à l'eau comme précédemment. On pèse le résidu lavé (épiphase) afin de déterminer la miscibilité, on chasse le second solvant par évaporation pour établir la quan-
20 tité d'huile subsistant dans l'épiphase et pour isoler un échantillon permettant l'analyse des acides gras. A partir de la distribution des acides gras obtenue par analyse chromatographique des phases, on détermine un "coefficient de partage" calculé sur la base de la distribution des acides gras combinés eux-mêmes et représentatif du quotient de la concentration en acide linoléique
25 sous forme de triglycérides dans l'épiphase par la concentration de l'acide linoléique dans l'hypophase. Le facteur β mentionné au tableau II est le rapport des coefficients de partage pour l'acide linoléique et les autres acides et indique donc le degré d'enrichissement, par rapport à la teneur en acides gras polyinsaturés, assuré par l'extraction. Une valeur β minimale de 1,4 est con-
30 sidérée comme correspondant à une séparation efficace.

D'autres détails relatifs aux essais, de même que les résultats sont rassemblés au tableau II.

COPY

TABLEAU II

Essai	temp. °C	Constituants, % en poids			Teneur en acide linoléique % en poids		β	Huile dans l'hypo- phase, % en poids
		Huile	Solvant	Heptane	Huile	Hypophase		
1	27	8,3	83,3	8,3	66,3	69,5	1,4	50
2	20	8,6	84,0	7,3	65,4	73,4	1,7	31
3	20	6,2	84,4	9,4	62,0	71,1	1,7	22

DMF = diméthylformamide
 NMP/H₂O = N-méthylpyrrolidone-eau (49:1)

Exemple 3

On effectue une extraction liquide-liquide continue de l'huile de tournesol au moyen de diméthylformamide et d'heptane, en prenant de l'huile de tournesol à 20°C, dans un mélangeur-décanteur à 10 étages du type Wall 5 (AERE/CEIR 1730, Harwell 1955) sous la forme modifiée décrite par Ellis et Gibbon (Proceedings, Symposium Institute Chem. Eng., 24-26 avril 1963). On introduit l'huile qui contient 65,4 % en poids d'acide linoléique, avec un débit de 3 g/heure, dans l'épiphase quittant l'étage 5, tandis que du diméthylformamide et de l'heptane, chacun saturé au préalable avec l'autre, sont introduits 10 dans l'étage 10 et l'étage 1, à raison de 225 g par heure et 8,7 g par heure.

L'équilibre s'établit en 2 heures au terme desquelles la composition des effluents devient constante ; l'effluent comprenant le solvant lourd contient 21 % d'une huile ayant une teneur en acide linoléique de 84,7 % tandis que le reste de l'huile qui se trouve dans le solvant léger contient 15 55,1 % d'acide linoléique.

Lorsque le débit de l'huile augmente jusqu'à 5,3 g par heure on constate que l'effluent comprenant le solvant lourd contient 28,5 % de l'huile avec une teneur en acide linoléique de 81,9 %, tandis que le reste de l'huile qui se trouve dans le solvant léger contient 56,8 % d'acide lino- 20 léique.

Des débits d'huile sensiblement plus élevés mènent à l'homogénéité entre les phases.

Exemple 4

Une extraction liquide-liquide continue d'huile de carthame 25 au moyen de N-méthylpyrrolidone et d'éthylglycol, sous forme d'un mélange 9:1 en poids, est exécutée à 35°C dans un mélangeur-décanteur à 12 étages. On introduit l'huile, qui contient 58,1 % en poids d'acide linoléique combiné, avec un débit de 46 g par heure, dans l'épiphase quittant l'étage 8 le mélange des solvants est introduit avec un débit d'environ 600 g par heure dans l'étage 30 1, et on assure le reflux au moyen d'une huile de carthame préalablement enrichie contenant 80,4 % en poids d'acide linoléique combiné, qu'on introduit dans l'étage 12 à raison de 33 g par heure.

On atteint l'équilibre en 7 heures au terme desquelles la phase lourde contient 9,5 % en poids d'huile ayant une teneur en acide lino- 35 léique combiné de 76,8 % en poids, tandis que la phase légère contient 69 % en poids d'une huile ayant une teneur en acide linoléique combiné de 50,6 % en poids. Le rendement est de 64 %.

On répète l'exemple pour atteindre un enrichissement supérieur à celui du reflux. A cette fin, on utilise des conditions semblables, à cette 40 exception que l'huile de reflux est une huile de carthame enrichie contenant

77 % en poids d'acide linoléique combiné et qu'on admet l'huile de carthame à raison de 30 g par heure dans l'épiphase quittant l'étage 6. L'effluent lourd contient alors 5,6 % en poids d'une huile ayant une teneur en acide linoléique combiné de 79,9 % en poids, ce qui correspond à une diminution de
5 rendement d'environ 9 %, tandis que l'effluent léger contient 68 % en poids d'huile ayant une teneur en acide linoléique combiné de 54 % en poids.

Il est possible d'obtenir de meilleurs rendements, mais avec un enrichissement moins poussé, en avançant le point d'alimentation, par exemple jusqu'à l'étage 7.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour augmenter la teneur en acides gras polyinsaturés combinés d'huiles comestibles ayant une teneur en acide linoléique combiné d'au moins 50 % en poids, caractérisé par le fait qu'il consiste à mettre
5 une telle huile en contact avec un système dissolvant approprié comprenant un solvant de la classe des amides N-substitués à une température à laquelle il se forme deux phases liquides dont l'une est une fraction de l'huile riche en acide linoléique combiné qui est dissoute dans le solvant polaire et dont l'autre est une fraction pauvre comprenant l'huile résiduelle, à séparer les deux
10 fractions et à éliminer le solvant polaire de la fraction riche pour recueillir une fraction d'huile riche en acide linoléique combiné.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant polaire comprend un amide dans lequel l'atome d'azote de la fonction amide porte deux radicaux alkyle inférieur ayant chacun jusqu'à 4
15 atomes de carbone.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le solvant polaire comprend du diméthylformamide.
4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que le solvant polaire comprend une N-alkylpyrrolidone.
- 20 5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que le solvant polaire comprend de la N-méthylpyrrolidone.
6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le solvant polaire comprend une quantité mineure d'eau ou d'un alkylèneglycol inférieur contenant jusqu'à 4 atomes de
25 carbone, dans un rapport pondéral de 4:1 à 10:1.
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'huile comprend de l'huile de carthame, de l'huile de tournesol ou de l'huile de coton.
8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la mise en contact de l'huile est effectuée à une température de -20 à +50°C.
- 30 9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le système dissolvant comprend un solvant organique non polaire.
- 35 10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé par le fait que le solvant non polaire comprend une paraffine ayant 3 à 10 atomes de carbone.
12. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé par le fait que le solvant non polaire comprend un éther de pétrole bouillant pour 95 %
40 dans l'intervalle de 96 à 98°C.

12. Procédé suivant la revendication 9, 10 ou 11, caractérisé par le fait que le système dissolvant comprend 20 à 30 parties en poids de solvant polaire par partie en poids de solvant non polaire.

13. Fraction d'huile comestible obtenue par un procédé suivant
5 l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Margarine et autres émulsions alimentaires de nature plastique, y compris les crèmes à salade, caractérisées par le fait qu'elles contiennent une huile comestible suivant la revendication 13.